

Polipirrol, un buen soporte para electrodos de pilas de combustible de metanol directo (DMFC)

I. Carrillo¹, M.A. Raso², E. Mora³, E. Navarro⁴, T.J. Leo⁵

¹Dept. Química Industrial y Polímeros, E.U.I.T. Industrial, Univ. Politécnica de Madrid, C/ Ronda de Valencia 3, 28012 Madrid, Spain

²Dept Química Física I, Fac. CC Químicas, Univ. Complutense de Madrid, Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

³Dept. de Ciencias aplicadas a la Ingeniería Naval, E.T.S.I. Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Avda. Arco de la Victoria, 4, 28040 Madrid, Spain

⁴Dept. de Motopropulsión y Termofluidodinámica, E.T.S.I. Aeronáuticos, Universidad Politécnica de Madrid, Pza. Cardenal Cisneros, 3, 28040 Madrid, Spain

⁵Dept. de Sistemas Oceánicos y Navales, E.T.S.I. Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Avda. Arco de la Victoria, 4, 28040 Madrid, Spain

RESUMEN: El polipirrol es uno de los polímeros conductores más utilizados en la preparación de electrodos debido a su alta actividad catalítica para la oxidación y reducción del metanol. En este trabajo se ha depositado electroquímicamente polipirrola diferentes potenciales de depósito, E_d , sobre tela de carbón no tejida Freudenberg en medio ácido. Se ha analizado la morfología y la respuesta electroquímica en medio HClO_4 y en presencia de $\text{HClO}_4 + \text{MeOH}$ antes y después de la síntesis del polipirrol sobre ella. La estructura de las películas obtenidas se ha estudiado por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, FTIR. Se observa que el polipirrol mejora las propiedades electroquímicas de la tela de carbón, obteniéndose el mejor resultado para su aplicación como soporte del catalizador en pilas de combustible con la película sintetizada a 1,0V.

ABSTRACT: Polypyrrole is one of the most used conducting polymers in electrode building due to its high catalytic activity to the methanol oxidation and reduction. By this motive, polypyrrole has been electrochemically synthesized at constant potential, E_d , on Freudenberg carbon cloth in acid medium. Carbon cloth morphology and electrochemical behaviour in HClO_4 and in $\text{HClO}_4 + \text{MeOH}$ before and after the polypyrrole deposition have been analysed. The structure of the films was studied by Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR. The polypyrrole improves the electrochemical properties of the studied carbon cloth. The biggest charge of the electroactive area is the one synthesized at 1.0V, being the best for its application as catalyst support in fuel cells.

Palabras clave: Pilas de combustible de Metanol directo, polipirrol, FTIR, SEM

Keywords: Direct Methanol Fuel Cell, polypyrrol, FTIR, SEM.

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que se utilizan para producir electricidad de forma continua, generando como producto secundario energía térmica [1-3]. Uno de los principales factores que han influido en el desarrollo de las pilas de combustible de metanol directo son los problemas medioambientales, ya que actualmente los combustibles fósiles se utilizan como fuentes de energía tanto para la producción de electricidad como para la propulsión de los vehículos. Por lo que se pretende sustituirlas, apoyando principalmente las energías renovables. No obstante, hasta la implantación de las pilas de combustible a gran escala, es necesario mejorar ciertos aspectos económicos y tecnológicos que resultan ser muy dependientes, entre otros factores, de la mejora de los electrodos.

El metanol se usa directamente como combustible en las pilas de combustible de metanol directo, DMFC, pues en ellas se oxida directamente

en el ánodo sin la necesidad de introducir una etapa de reformado previa para obtener hidrógeno a partir del alcohol. El alcohol se puede introducir en la pila en estado líquido o gaseoso y debe ir diluido en agua que también interviene en la reacción redox.

Desde hace unos años se han utilizado polímeros conductores como el polipirrol (PPy) en las pilas de combustible [4] debido a su alta conductividad electrónica y protónica que puede ser controlada a través del dopado del material y a su alta estabilidad ambiental [5]. Estos presentan estructuras porosas y altas áreas superficiales idóneas para incorporar metales nobles que catalizan reacciones electroquímicas de oxidación del hidrógeno o del metanol y de reducción del oxígeno.

El objetivo general del trabajo del que forma parte este estudio es disminuir la cantidad de catalizador necesaria en los electrodos de las pilas de combustible sin perder prestaciones. En este trabajo se ha estudiado la variación de la superficie electroquímica que experimenta un soporte de

carbón utilizado en la fabricación de electrodos para pilas de combustible al depositar polipirrol sobre él.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En primer lugar se ha realizado la activación de la tela utilizada: tela de carbón no tejida Freudenberg H2315 I3C1 en H_2SO_4 0,5M (98%, *Carlo Erba Reagenti*), denominada a partir de ahora T, [6] y posteriormente se ha caracterizado electroquímicamente por voltametría cíclica (CV) en diferentes medios electrolíticos: disoluciones acuosas de HClO_4 (60%, *VWR International*), 0,1M y de metanol (MeOH, 99% *Methanex*) 1M en HClO_4 0,1M.

En las medidas electroquímicas se ha utilizado una celda de tres electrodos usando un electrodo de Pt como contraelectrodo y de referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado, en un potenciostato-galvanostato PAR 273-A conectado a un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1255B.

Posteriormente se ha realizado la síntesis de PPy en una disolución acuosa de pirrol (Py, 98%, *MP Biomedicals*), 0,1M en HCl (37%, *Winkler*) 0,5M a un potencial constante de 0,8, 0,9 y 1,0V. El tiempo de electropolimerización ha sido 900s. Cada tela con el depósito de PPy/Cl se designará en lo sucesivo como TPPyx siendo x el valor de potencial de síntesis, es decir, TPPy0,8, TPPy0,9 y TPPy1,0. La carga de electropolimerización ha sido 0,587, 0,589, y $0,135 \cdot 10^{-4} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ para TPPy0,8, TPPy0,9 y TPPy1,0, respectivamente. Dichas telas han sido caracterizadas en los medios electrolíticos anteriores.

El estudio de la morfología de las superficies de los sustratos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un Microscopio Electrónico JEOL-JSM-6330F del Servicio de Microscopía Electrónica de la UCM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de las películas de PPy

En la Fig. 1 se muestra a título de ejemplo los primeros 5s del cronoamperograma de síntesis del PPy $E_d = 0,9\text{V}$. A tiempos próximos al cero se produce un máximo de densidad de corriente debido al salto de potencial aplicado entre el potencial de reposo del electrodo y el establecido para la síntesis, así como la carga de la doble capa, oxidación del etal electródico y del monómero. Las etapas siguientes debidas a la nucleación y crecimiento del polímero son muy rápidas y ocurren en un tiempo sumamente pequeño $t < 0,05\text{s}$ quedando solapadas en el máximo.

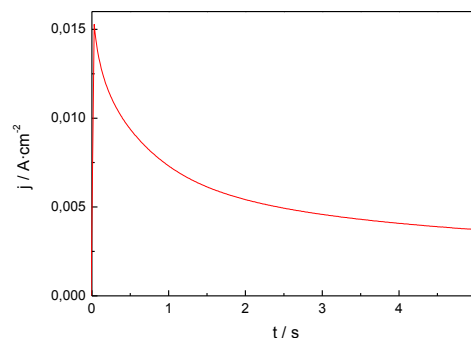


Fig. 1. Cronoamperograma de los cinco primeros segundos de síntesis de la tela TPPy0,9.

En la Fig. 2 se muestra el ciclo voltamograma10 (CV10) de la tela TPPy1,0, TPPy0,9 y TPPy0,8 en el medio HClO_4 0,1M comparados con la tela de carbón sola. Se aprecia una mayor actividad electroquímica para la tela TPPy1,0, siendo desde el punto de vista electroquímico el mejor potencial para la síntesis de telas de PPy. La superficie electroquímica aumenta en dos órdenes de magnitud, debido a la presencia de PPy sobre la tela de carbón en medio ácido, sobre todo en los potenciales de depósito mayores de 0,8V.

La presencia en el medio de MeOH en provoca una pérdida de la actividad de los tres depósitos TPPy analizados siendo su electroactividad mayor en todos los casos en los electrodos con PPy que en la tela sola, (Fig. 3). La tela TPPy1,0 es la que presenta una mayor electroactividad. La pérdida de respuesta electroquímica es más intensa en la TPPy0,8.

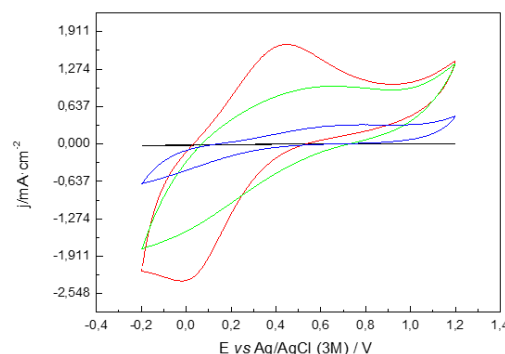


Fig. 2. Voltamograma (CV 10) de la tela de carbón sola (—), TPPy0,8 (—), TPPy0,9 (—) y TPPy1,0 (—) en HClO_4 0,1M, $v = 20 \text{ mV/s}$.

En la Tabla 1 se puede observar que después de 10 ciclos el proceso de oxidación y reducción experimentado sobre las telas de carbón sobre las que se ha depositado PP y aumenta considerablemente en todos los casos frente a la tela sin ningún depósito (T). Este aumento es de tres órdenes de magnitud en medio HClO_4 para las tres películas analizadas. La presencia de metanol

disminuye la carga electroquímica notablemente en las películas sintetizadas, si bien es considerablemente mayor en la TPPy1,0.

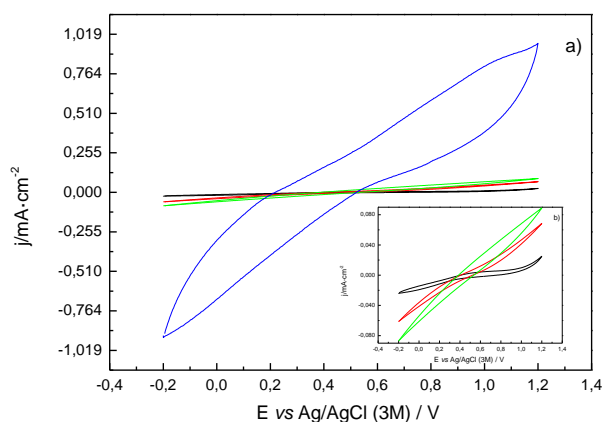


Fig. 3. Voltamogramas (CV 10) de la tela de carbón con y sin PPy en HClO_4 0,1M + MeOH 1M, $v= 20$ mV/s. a) Tela sola (—), TPPy0,8 (—), TPPy0,9 (—) y TPPy1,0 (—). b) Tela sola (—), TPPy0,8 (—) y TPPy0,9 (—).

Tabla 1. Carga total de oxidación, de reducción, de la superficie electroactiva y el área electroactiva de tela de carbón sola (T) y con PPy en HClO_4 0, 1 M y HClO_4 0,1 M + MeOH 1 M para el CV 10.

	$Q_{ox} \cdot 10^4$ C/cm ²	$Q_{red} \cdot 10^4$ C/cm ²	$Q_{EAS} \cdot 10^4$ C/cm ²	Q_{red}/Q_{ox}
HClO₄ 0,1M				
T	1,43	9,45	3,35	6,59
TPPy0,8	160,79	138,27	75,76	0,86
TPPy0,9	570,41	495,76	232,57	0,87
TPPy1,0	798,51	564,03	333,89	0,71
HClO₄ 0,1 + MeOH 1M				
T	4,70	8,16	3,06	1,73
TPPy0,8	21,66	17,97	6,91	0,83
TPPy0,9	31,84	27,06	10,09	0,85
TPPy1,0	341,11	237,30	112,87	0,69

En la Fig. 4 se muestran los espectros FTIR en la región espectral (4000 – 400 cm^{-1}), se corresponden con los polímeros de PPy depositados sobre la tela de carbón siendo muy similares.

En la zona de altas frecuencias las tres muestras analizadas presentan diferentes bandas de absorción; en el entorno de 3433 y 3271 cm^{-1} existe una banda ancha asignada a la vibración de tensión de los grupos N–H, $\nu(\text{N–H})$ y/o a las vibraciones de tensión OH, $\nu(\text{OH})$. Esta banda, junto con la correspondiente a la vibración de tensión C=O (1702 cm^{-1}) puede provocar la ruptura del anillo de pirrol. Al lado de la banda de tensión de los grupos C–H aromáticos, $\nu(\text{CH})$ aromáticos, (3000 – 3100 cm^{-1}) aparece una banda debida a la vibración de tensión de los (CH) alifáticos, $\nu(\text{CH})$ alifáticos (2950 – 2850 cm^{-1}) lo que sugiere la apertura de algunos anillos del pirrol [7]. En la región espectral 2000 – 450 cm^{-1} se observan las vibraciones de esqueleto de los polímeros, siendo muchas de ellas

sensibles a los cambios inducidos por procesos de dopado – desdopado en la estructura conjugada en la síntesis de estos polímeros [8].

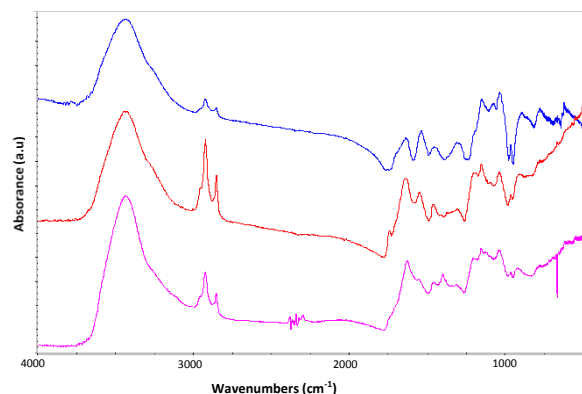


Fig. 4. Espectros FTIR de los depósitos TPPy0,8 (—), TPPy0,9 (—) y TPPy1,0 (—), en la región espectral (4000 - 400) cm^{-1} .

Las bandas adscritas a las vibraciones de tensión del PPy C=C y C–C (1631 cm^{-1}) y C–N (1460 cm^{-1}) y a las deformación en el plano, $\delta(\text{C–H}) + \delta(\text{N–H})$, (1317 cm^{-1}) se desplazan hacia menores valores de longitudes de onda con el aumento del potencial de depósito. Este desplazamiento de longitudes de onda refleja un aumento de las interacciones en el PPy con el potencial de síntesis. Entorno a una frecuencia de 1600 cm^{-1} , se observa una diferencia entre las bandas de absorción debidas a los modos de tensión C=C y C–C, entre los distintos potenciales de síntesis estudiados, esto puede ser debido a que los enlaces sean muy distintos, es decir, a que el doble enlace esté al final o en el medio de la cadena polimérica. Además también podemos observar que al aumentar el potencial de síntesis la longitud de la cadena va aumentando. Esto está de acuerdo con lo observado en el estudio electroquímico en donde la película a TPPy1,0 es la que tiene una mayor respuesta electroquímica.

En la Fig. 5 se muestran imágenes de la películas TPPy_x, en las que podemos ver una película rugosa, no lisa que contiene una estructura macrogranular formada por la agregación de estructuras globulares que dan lugar a forma típica de coliflor característica del PPy [9,10]. En ellas se puede apreciar como los nódulos están conectados unos con otros, aunque existen discontinuidades entre ellos, lo que provoca también rugosidad. A medida que el potencial de la síntesis aumenta desde 0,8V a 1,0V, la textura de las películas es cada vez más rugosa y es más difícil de diferenciar los núcleos de crecimiento, mostrándonos su forma típica de coliflor [9,10].

El tamaño de los nódulos se ha calculado midiendo su diámetro máximo, d_{max} , y mínimo, d_{min} . Para ello, se han elegido 10 nódulos distribuidos al azar, no necesariamente en el mismo nivel de crecimiento, solo se ha procurado que fueran independientes. En la Tabla 2 se recogen los valores

medidos de estos parámetros para las distintas películas de PPy. El tamaño de los nódulos es similar en todas ellas, siendo ligeramente superior el d_{max} en la TPPy1,0.

Tabla 2. Diámetro máximo, d_{max} , y mínimo, d_{min} , para las distintas películas de PPy.

Película	d_{max} (μm)	d_{min} (μm)
TPPy0,8	$(1,982 \pm 0,003)$	$(0,910 \pm 0,002)$
TPPy0,9	$(2,030 \pm 0,004)$	$(1,024 \pm 0,002)$
TPPy1,0	$(2,087 \pm 0,004)$	$(0,574 \pm 0,001)$

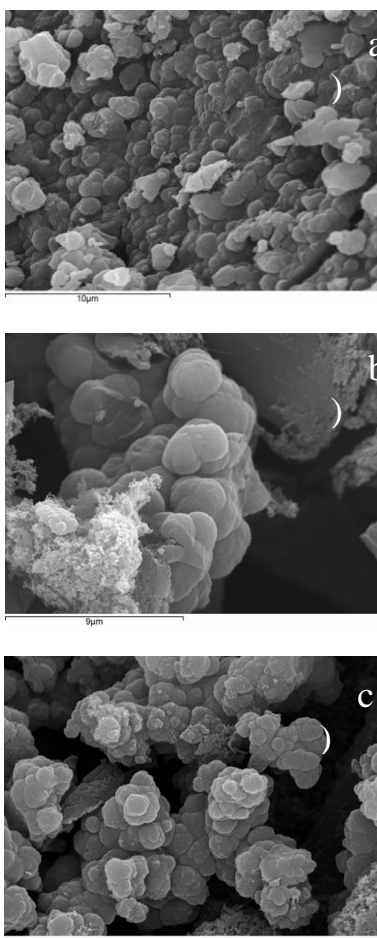


Fig. 5. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de la tela TPPy0,8, TPPy0,9 y TPPy1,0

4. CONCLUSIONES

La utilización de polímeros conductores, PPy como soporte para los catalizadores empleados en las pilas de combustible se basa en la conductividad electrónica y protónica de dichos polímeros, que, al estar depositados sobre tela de carbón, presentan estructuras porosas y altas áreas superficiales idóneas para incorporar metales nobles que catalizan reacciones electroquímicas de oxidación del hidrógeno o del metanol y de reducción del hidrógeno.

Se ha logrado la polimerización electroquímica del polipirrol, PPy, sobre tela de carbón no tejida a un potencial constante consiguiendo una mejora de la respuesta electroquímica del electrodo preparado con ella.

La introducción del metanol en el medio ácido perjudica la electroactividad de las películas de PPy, siendo la carga de la superficie electroactiva mayor en el caso del TPPy1,0, y en el resto de muestras con PPy. Esta presenta una buena actividad catalítica para la oxidación del metanol y una más alta actividad catalítica para la reducción del oxígeno. Esto está de acuerdo con los resultados encontrados por FTIR y SEM. Este comportamiento posibilita la aplicación del PPy como soporte del catalizador en los electrodos de pilas de combustible.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el apoyo económico del Ministerio de Ciencia e Innovación a través del N° ENE2011-28735-C02-02.

Bibliografía

- [1] E. Frackowiak, G. Lota, T. Cacciaguerra, F. Beguin, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 129-132.
- [2] L. Xiong, A.M. Kannan, A. Manthiram, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 898-903.
- [3] V. Neburchilov, H. Wang, J.J. Zhang, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1788
- [4] F. Memioğlu, A. Bayrakçeken, T. Öznülüier, M-Ak, *Int. J. Hydrogen Energy* 37(21) (2012) 16673-16679.
- [5] H. Zhao, L-Li, J. Yand, Y. Zhang, *J. Power Source* 184 (2008) 375-380.
- [6] M.A. Raso, I. Carrillo, E. Mora, E. Navarro, M.A. García, T.J. Leo, *Int. J. HydrogenEnergy* 39 (2014) 5301 - 5308.
- [7] M. A. de la Plaza, M. J. González-Tejera, E. S. de la Blanca, J.R. Jurado, I. Hernández-Fuentes, *Polym. International* 38(4) (1995) 395-403.
- [8] B. Tian, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3892-3898.
- [9] F.T.A. Vork, B.C.A.M. Schuermans, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 567-565.
- [10] A. Kawaguchi, S. Isoda, T. Haneda, M. Ohara and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 60 (1982) 1-11.